

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316817

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C23C 16/26  
B22F 3/26  
B23P 15/28  
C22C 26/00  
C22C 29/02  
C23C 16/34  
// B23B 27/14

(21)Application number : 06-118416

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.05.1994

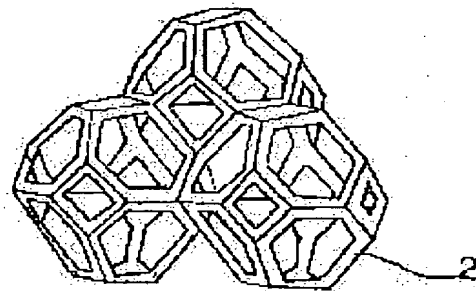
(72)Inventor : HAYASHI KATSURA

## (54) SUPERHARD COMPOSITE MEMBER AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a superhard composite member excellent in hardness and strength and capable of easily forming a large-sized sintered compact.

**CONSTITUTION:** This superhard composite member consists of superhard particles of at least one of diamond and cubic boron nitride and a bonding phase 2 of at least one among metal tungsten, metal molybdenum and a compd. of them with carbon and boron. The superhard particles have been dispersed in the bonding phase 2 having a three-dimensional cell structure. This composite member consists preferably of 30-70vol.% of the superhard particles and 30-70vol.% of the bonding phase 2.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316817

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C23C 16/26		
B22F 3/26	Z	
B23P 15/28	A	
C22C 26/00	A	
	C	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-118416

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 林 桂

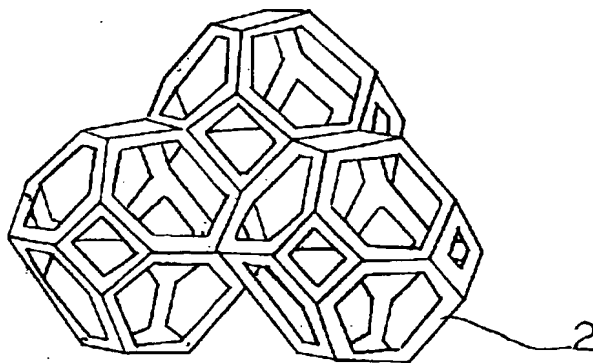
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 超硬質複合部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 大型の焼結体を容易に作成することができるとともに、硬度、強度等の優れた超硬質複合部材を提供する。

【構成】 ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子と、金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種からなる結合相とからなる超硬質複合部材であって、前記超硬質粒子が前記結合相中に分散し、かつ、結合相が三次元セル構造を有しているもので、超硬質複合部材は、超硬質粒子が30～70体積%、結合相が30～70体積%の割合からなることが望ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子と、金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種からなる結合相とからなる超硬質複合部材であって、前記超硬質粒子が前記結合相中に分散し、かつ、前記結合相が三次元セル構造を有していることを特徴とする超硬質複合部材。

【請求項 2】超硬質粒子が 30～70 体積%、結合相が 30～70 体積%の割合からなる請求項 1 記載の超硬質複合部材。

【請求項 3】ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子の成形体を作製し、前記成形体の空隙に化学的気相合成法により金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種を充填することを特徴とする超硬質複合部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バルク状の超硬質複合部材およびその製造方法に関するもので、特に、耐摩耗性に優れたスローアウェイ工具やろう付けバイト等の切削工具、研削用砥石、カッターホイール等の砥石類、産業用カッタ、のこ刃等の各種耐摩耗工具、掘削用ドリルビット、岩石用その他のワイヤーソー等の鉱山土木用部材に最適な超硬質複合部材およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】ダイヤモンド、立方晶窒化硼素等の超硬質材料は、従来大規模な超高压プレス装置により作成されており、このような方法によって製造された焼結ダイヤモンドは、耐摩耗性に優れたスローアウェイ工具やろう付けバイト等の切削工具、研削用砥石、カッターホイール等の砥石類、産業用カッタ、のこ刃等の各種耐摩耗工具、掘削用ドリルビット、岩石用その他のワイヤーソー等の鉱山土木用部材に使用される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来の超硬質材料は、5 GPa を越える超高压下、1300℃を超える高温で合成されるため、直径 5 cm 程度の大きさのものしか製造できず、また、製造コストも非常に高いという問題があった。即ち、現状では、上記のようにコストが高く、小さな製品しか作れないために、ダイヤモンドや cBN の焼結体は、切削工具など限られた用途にしか使用されていなかった。

【0004】さらに、このような従来の焼結ダイヤモンドはコバルトを結合材として含有させる必要があるが、このコバルトは高温で軟化しやすいため、例えば、掘削用ドリルビットに用いた場合には岩盤との摩擦熱により、あるいは、地下深くで使用したとき地熱のため、掘

削用ドリルビットが摩耗し易く、掘削性能が大きく低下するという問題があった。

【0005】そこで、これらの超硬質材料の焼結体の製造、特に、大型品の製造が可能になれば、例えば、金属や複合材料の加工用切削工具およびスリッターナイフ等の産業用刃物あるいは各種の摺動部品やガイドブッシュ等の耐摩耗部材、および掘削用ドリルビット、岩石用その他のワイヤーソー等の鉱山土木用部材など広い範囲で超硬質材料が使用されるようになり、大幅な性能改善が期待できる。

## 【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明者は上記の問題点に対し検討を重ねた結果、超高压合成法を用いなくてもダイヤモンド、立方晶窒化硼素等の超硬質粒子よりなる成形体の空隙に、タングステンなどを化学的気相合成法（以下、単に CVD 法という）により充填することにより、超硬質粒子とタングステンなどよりなる大型の緻密な焼結体を容易に製造できることを見出し、本発明に至った。

【0007】即ち、本発明の超硬質複合部材は、ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子と、金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種からなる結合相とからなる超硬質複合部材であって、前記超硬質粒子が前記結合相中に分散し、かつ、前記結合相が三次元セル構造を有しているものである。ここで、超硬質複合部材は超硬質粒子 30～70 体積%、結合相 30～70 体積%からなることが望ましい。ここで、三次元セル構造とは、「セル構造体」(L. J. Gibson M. F. Ashby 大塚正久訳)に記載されるようにセルの稜および面を構成する緻密固体の支柱または平板を相互につなぎあわせたネットワークからなる構造のことをいう。図 1 に理想的な三次元セル構造の模式図を示す。実際の超硬質複合部材の結合相では、これが変形したような形状となることが多いが、実用上問題はない。

【0008】超硬質粒子を 30～70 体積%、結合相を 30～70 体積%の割合から構成したのは、超硬質粒子が 30 体積%よりも少ない場合（結合相が 70 体積%よりも多い場合）には、耐摩耗性が低下する傾向にあり、超硬質粒子が 70 体積%よりも多い場合（結合相が 30 体積%よりも少ない場合）には、製造が困難となる傾向にあるからである。また、超硬質粒子を 30 体積%よりも少ない場合には（結合相が 70 体積%よりも多い場合）や、超硬質粒子を 70 体積%よりも多い場合には（結合相が 30 体積%よりも少ない場合）には、結合相が三次元セル構造にならないからである。本発明の超硬質複合部材では、超硬質粒子が 40～65 体積%、結合相を 35～60 体積%とから構成することが特に望ましい。

【0009】また、超硬質粒子は、天然又は超高压合

成、気相合成法等により製造されたものを使用することができる。

【0010】このような超硬質複合部材は、例えば、ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子に、所定温度で飛散するバインダを添加混合して成形体を作成し、この成形体からバインダを飛散させるとともに、化学的気相合成法により成形体の空隙に金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種を充填することにより製造される。

【0011】尚、超硬質粒子と結合相の組成比は、超硬質粒子の成形時における空隙率により左右されるが、例えば、上記のように超硬質粒子と所定温度で飛散するバインダからなる成形体をプレス成形して作製する場合には、プレス圧力を上げることにより成形体の空隙率を小さくでき、これにより、結合相量を少なくすることができ。

#### 【0012】

【作用】従来、タングステン、モリブデンは融点が高いために通常の焼結法に対しては不向きであるが、本発明の超硬質複合部材では、ダイヤモンド或いはCBNの超硬質粒子からなる成形体の空隙中に、CVD法によりタングステン、モリブデン等を充填させて緻密化させるため、従来のダイヤモンド焼結体のように超高压高温下で作製する必要がなく、大型の焼結体を容易に作製することができる。また、超硬質粒子とタングステン等の高融点金属との複合部材となるため、優れた特性を得ることができる。

【0013】また、超硬質粒子の空隙に充填されたタングステン、モリブデン等は融点が高いため、高温まで硬度等の特性の劣化がなく、かつ熱伝導性が高いためダイヤモンドやCBNの優れた性質を低下させることがない。さらに、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素の超硬質粒子と、タングステン、モリブデン等の結合相とは熱膨張率が近似しているため、超硬質複合部材に内部応力が発生するのを抑制することができ、さらにまた、CVD法によるタングステン、モリブデン等の生成温度が低いために、タングステン等の生成中にダイヤモンド、立方晶窒化硼素が分解することがない。

#### 【0014】

【実施例】本発明の超硬質複合部材を図面に基づいて説明する。

【0015】図2は、本発明の超硬質複合部材の一断面を示すもので、符号1は、ダイヤモンド及び立方晶窒化硼素のうち少なくとも一種からなる超硬質粒子であり、これらの超硬質粒子1は、金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物のうち少なくとも一種からなる結合相2中に分散している。これらの

結合相2は、図1に示したように三次元セル構造となっている。

【0016】このような超硬質複合部材を作製するには、まず、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素(cBN)の超硬質粒子からなる空隙を有する成形体を形成する。成形体の製造方法は通常のセラミックの成形に用いられる各種の方法が使用できる。簡便には、有機物のバインダーを硬質粒子に混合して、プレス成形、スリップキャスティング等の成形方法により成形すれば良い。超硬質粒子の大きさや結晶構造(純粋なダイヤモンドやcBNの割合)についても任意に選択できる。性能と生産性との兼ね合いから硬質粒子の平均粒子径は0.3~200μmが適当であり、1.0~50μmが最適である。

【0017】次に、このダイヤモンドもしくはcBNの成形体の空隙に、金属タングステン、金属モリブデン及びこれらと炭素、硼素との化合物を充填する。例えば、Wを充填する例について説明すると、超硬質粒子とバインダーからなる成形体を化学的気相合成装置内に収容し、この化学的気相合成装置内を温度450~1200℃に保持し、成形体中のバインダーを飛散させて、成形体に空隙を形成した後、またはそれと同時に、気相合成装置内に混合したWF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>ガスを導入することにより、超硬質粒子の成形体の空隙に、Wからなる結合相が析出される。また、WF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>ガスと同時にArガスやHeガス等の不活性ガスを導入しても良い。さらに、WとCからなる結合相を形成する場合には、H<sub>2</sub>、WF<sub>6</sub>のガスと同時にメタン、アセチレン等の炭素源となるガスを反応炉に導入すれば良い。

【0018】モリブデンの充填はフッ化モリブデンガスとH<sub>2</sub>ガス、モリブデンと炭素との化合物の充填はメタン、アセチレン等の炭素源となるガスをフッ化モリブデンガスとH<sub>2</sub>ガスと同時に導入する。硼化物との化合物の充填はフッ化タングステンまたはフッ化モリブデンガスを硼素を含有するガスと同時に導入することにより行われる。タングステン、モリブデンの炭化物、硼化物はそれぞれダイヤモンドやCBNとの化合した結果生成するものであっても良い。この場合には、マトリックスであるタングステン、モリブデンと硬質粒子の結合力が強くなる。

【0019】本発明者は、超硬質粒子の種類、平均結晶粒径、量および結合相の種類と量を、表1に示すように変化させ、縦1mm横3mm長さ20mmの焼結体を作製した。得られた各焼結体に対して3点曲げ抗折強度、ビッカース硬度Hvを測定し、焼結体の一断面における組織を観察した。この結果を表1に示す。

#### 【0020】

##### 【表1】

試料 No	超硬質粒子			結合相				硬度(Hv) (kg/mm <sup>2</sup> )	抗折強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	三次元 セル 構造
	材 料	粒径	vol%	材 料	vol%	材 料	vol%			
1	ダイヤモンド	1	55	タングステン	25	炭化タングステン	20	3000	80	あり
2	ダイヤモンド	2	55	タングステン	35	炭化タングステン	10	3000	70	あり
3	ダイヤモンド	3	55	タングステン	40	炭化タングステン	5	2500	65	あり
4	ダイヤモンド	5	55	タングステン	45	———	—	2000	50	あり
5	ダイヤモンド	10	55	タングステン	45	———	—	2000	40	あり
6	ダイヤモンド	50	55	タングステン	45	———	—	平均2500	40	あり
7	c B N	1	60	タングステン	35	碳化タングステン	5	2300	72	あり
8	c B N	2	60	タングステン	35	碳化タングステン	5	2200	67	あり
9	c B N	3	60	タングステン	40	———	—	2100	65	あり
*10	ダイヤモンド	2	90	コバルト	10	———	—	3000	———	なし
*11	c B N	2	80	コバルト	20	———	—	2500	———	なし
12	ダイヤモンド	3	55	モリブデン	45	———	—	2250	60	あり
13	c B N	3	55	モリブデン	44	碳化モリブデン	1	2200	57	あり
*14	ダイヤモンド	3	5	タングステン	90	炭化タングステン	5	1300	40	なし
15	ダイヤモンド	3	30	タングステン	65	炭化タングステン	5	1400	55	あり
16	ダイヤモンド	3	50	タングステン	40	炭化タングステン	10	1900	60	あり
17	ダイヤモンド	3	60	タングステン	30	炭化タングステン	10	2900	70	あり
18	ダイヤモンド	3	70	タングステン	20	炭化タングステン	10	2750	65	あり
19	ダイヤモンド c B N	3 30 30		タングステン	40	———	—	2400	65	あり

\*印は本発明の請求範囲外の試料を示す。

【0021】これらの表1より、従来の超高压法で作製したNo. 10, 11の試料は硬度が大きい、試料形状が小さいものしか作製できなかったため（縦1mm横3mm長さ20mmのものが作製できなかった）抗折強度を測定することができなかった。これに対して、本発明の超硬質複合部材では大型寸法の焼結体を容易に得ることができるとともに、ビッカース硬度Hvが1400kg/mm<sup>2</sup>以上、抗折強度が40kg/mm<sup>2</sup>であり、優れた特性を有することが判る。

#### 【0022】

【発明の効果】以上詳述した通り、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素等の超硬質粒子よりなる空隙を有する成形体に、タングステンなどをCVD法により充填させたので、大型の焼結体を得ることができるとともに、超硬質

粒子とタングステン等の高融点金属との複合部材となるため、優れた特性を得ることができる。

【0023】また、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素とタングステン等とは熱膨張率が近似しているので、超硬質複合部材に内部応力が発生するのを抑制することができ、CVD法によるタングステン等の生成温度が低いために、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素が分解することがない。

#### 40 【図面の簡単な説明】

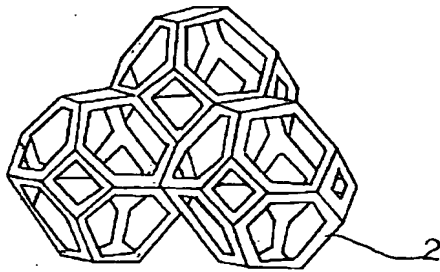
【図1】結合相の三次元セル構造の模式図である。

【図2】本発明の超硬質複合部材の断面図である。

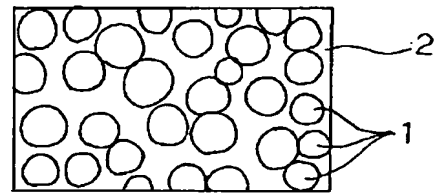
#### 【符号の説明】

- 1 超硬質粒子
- 2 結合相

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 29/02

Z

C 2 3 C 16/34

// B 2 3 B 27/14

B